

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-109314

⑤ Int. Cl.⁵

H 01 G 4/12
H 01 B 1/22
H 01 G 1/01

識別記号

4 2 7 A

庁内整理番号

7924-5E
7364-5G
7048-5E

⑬ 公開 平成2年(1990)4月23日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑭ 発明の名称 セラミックコンデンサ端子電極用導電性組成物

⑰ 特 願 昭63-261391

⑱ 出 願 昭63(1988)10月19日

⑲ 発 明 者 浅 田 榮 一 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号 昭栄化学工業株式会社内
⑲ 発 明 者 赤 木 正 美 東京都青梅市末広町2丁目9番地3 昭栄化学工業株式会社内
⑲ 発 明 者 遠 藤 安 俊 東京都青梅市末広町2丁目9番地3 昭栄化学工業株式会社内
⑲ 発 明 者 能 勢 直 樹 東京都青梅市末広町2丁目9番地3 昭栄化学工業株式会社内
⑳ 出 願 人 昭栄化学工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
㉑ 代 理 人 弁理士 渡辺 秀夫

明 細 書

1. 発明の名称

セラミックコンデンサ端子電極用導電性組成物

2. 特許請求の範囲

1 貴金属粉末 100重量部と、ガラスを構成する各元素の合計が酸化物換算でそれぞれ下記比率となるような1種又は2種以上のガラス質フリット 0.2〜20重量部とを、有機ビヒクルに分散させてなるセラミックコンデンサ端子電極用導電性組成物。

B ₂ O ₃	15〜35重量%
ZnO	32〜50重量%
SiO ₂	13〜30重量%
Al ₂ O ₃	1〜15重量%
PbO	0.1〜12重量%
BaO及びCaOから選	
ばれる少なくとも1種	2〜15重量%
Na ₂ O及びK ₂ Oから選	
ばれる少なくとも1種	0.1〜8重量%

2 更に酸化ビスマス粉末1〜10重量部を添加した請求項1記載のセラミックコンデンサ端子電極用導電性組成物。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、セラミックコンデンサの端子電極を形成するための導電性組成物であり、特にチタン酸バリウム系積層コンデンサの端子電極付近に生じるクラックを防止した電極組成物に関する。

従来の技術

積層コンデンサ等、チップ状セラミックコンデンサの端子電極は、銀、パラジウム、金、白金、銅、ニッケル又はこれらの混合物などの導電性粉末と、ガラス質フリット等の無機結合剤とを有機ビヒクルに分散させたペースト状の組成物を、チップ素体の端子部に塗布し、焼付けすることによって形成される。

コンデンサチップの回路基板への実装は、半田付によって行うのが一般的であるが、電極中の導電成分が貴金属のように半田に溶解し易い金属で

ある場合は、耐半田溶解性を高めるため電極表面に半田に溶解し難いニッケル、銅などの金属の薄膜を電解メッキ等の手段によって形成し、次いでその上に半田付性の良い錫や錫-鉛合金などを被覆し、その後半田付処理を行っている。

ところが、従来この種の導電性組成物は無機結合剤に硼珪酸鉛系や硼珪酸ビスマス系のガラス質フリットを用いているが、この組成物から形成された導電被膜に電解メッキ処理を施したとき、端子とコンデンサ素体間の接合強度が劣化する問題が生じる。これは電極材料、特にガラス質フリットがメッキ液等により侵されるためと考えられ、これまでガラスの改良が種々なされてきた。例えば特公昭60-37562号は、鉛を含有しない $ZnO-B_2O_3-SiO_2$ ガラスを使用したペーストで、酸処理、電解メッキの可能な導体膜を形成するものである。又特公昭62-1662号には、アルカリ金属及びアルカリ土類金属を含有する特定の組成の硼珪酸亜鉛系ガラス質フリットを用いた導電塗料が記載されている。しかしこれ

らのガラスを使用することによって、電解メッキによる密着強度の劣化はある程度改善されるものの、電極表面にガラスが分布して、メッキが一樣に形成されず、このため半田の付着性が不十分になる欠点がある。

又従来、電解メッキ処理したコンデンサを半田付する際、高温の半田浴にコンデンサチップを浸漬するので急激な温度変化が加わることになり、信頼性に問題を生ずる。例えば積層セラミックコンデンサを製造する場合、半田付時に受けるサーマルショックによりコンデンサ素体にしばしばクラックが発生し、コンデンサとして使用できなくなることがある。このクラックは、半田付時の他、コンデンサ製造工程において大きな機械的応力が加わったときなどにも生ずることがある。このようなクラックの発生は、特に内部電極材料にパラジウム系又は銀-パラジウム系の金属を使用し、端子電極を銀-パラジウム又は銀系で形成したときに多く見られ、又機械的強度が比較的弱い $BaTiO_3$ 系の積層コンデンサで多発しており、大

きな問題となっている。

発明が解決しようとする課題

本発明の目的は、セラミックコンデンサ端子電極のガラス結合剤の改良により、端子とコンデンサ素体との接合性及び半田付性を改善し、更に積層コンデンサの半田付時の熱衝撃等によるクラックの発生を防止することにある。

課題を解決するための手段

本発明は、貴金属粉末 100重量部と、ガラスを構成する各元素の合計が酸化物換算でそれぞれ

B_2O_3	15～35重量%
ZnO	32～50重量%
SiO_2	13～30重量%
Al_2O_3	1～15重量%
PbO	0.1～12重量%
BaO 及び CaO から選 ばれる少なくとも1種	2～15重量%
Na_2O 及び K_2O から選 ばれる少なくとも1種	0.1～8重量%

の比率となるような1種又は2種以上のガラス質

フリット 0.2～20重量部とを、有機ビヒクルに分散させてなるセラミックコンデンサ端子電極用導電性組成物である。

作用

本発明の特定組成のガラスを結合剤として使用した導電性組成物は、後に説明するように、コンデンサ素体に焼付けすることにより、コンデンサ素体との接合強度が極めて強く、電解メッキを施しても強度の劣化がおこらない端子電極を形成することができる。又電極表面にガラスの分布が少ないため、メッキの付着性が極めて良好であり、従ってメッキ後の半田付性も改善されるほか、メッキせずに直接半田付する場合でも半田の付着性が優れている。更に、積層コンデンサの実装時の半田付に際してのサーマルショックや、その他の機械的衝撃によるコンデンサ素体へのクラックの発生が著しく減少する。

積層コンデンサのクラックの発生機構については明確には解っていないが、例えばパラジウム系-内部電極を用いた積層セラミックコンデンサ素

体に、銀系の端子電極組成物を塗布し、焼成すると、パラジウムと銀の拡散速度の違いから、端子中の銀が、端子に直接結合している内部電極中に拡散し、端子近くの内部電極が体積膨脹を起こして周囲のセラミック誘電体層を圧迫する。このため内部電極が露出していない素体側面部に引張り応力の集中が起こり、その結果セラミック誘電体層に内部歪み、或いは極めて微細な亀裂を生じさせるものと考えられる。そして端子部に電解メッキを行なった後、実装工程で高温の半田浴へ浸漬する際、急激な昇温によってこの歪み又は微細な亀裂が拡大され、特に機械的強度があまり強くないBaTiO₃のようなセラミック誘電体の場合、大きなクラックに至ると考えられる。

本発明においてガラスを前記の組成とすると、端子電極とコンデンサ素体との界面に強靱な結晶化ガラスの薄い層が形成され、この層が形成されるとクラックが発生しにくくなることが判明した。この層は分析の結果、亜鉛系の結晶化ガラス中にZnOとTiO₂を主成分とする結晶が析出した

密着強度を改善するとともにクラックを防止するものと考えられるが、32重量%より少ないと反応層の形成が不十分で効果がなく、又50重量%を超えるとガラス化が困難になる。

SiO₂は、13重量%より少ないと焼成温度範囲が狭くなり、工程の自由度が小さくなるので望ましくない。これは、端子を比較的高い温度、例えば800℃を超える温度で焼成する場合、内部電極が膨脹して端子側に突出するため端子電極がコンデンサ素体から剥離する現象が起こり易くなるので、焼成温度も制限されるが、SiO₂を13重量%以上配合すると、焼成中のガラスの流動性が小さくなるので、この端子の剥離現象が防止されることが考えられる。しかし30重量%を超えると軟化温度が高くなりすぎ、又反応層の形成が困難となる。

Al₂O₃はガラスを安定化させるのに大きな効果がある。配合量が1重量%未満では失透が起こり易く、素体とガラスの反応が均一に起こりにくくなって強度等が低下する。15重量%を超える

ものであるが、これは端子電極の焼成時、軟化したガラスをフラックスとしてコンデンサ素体の一部が分解され、端子電極中のガラスの構成成分であるZnOと反応したものではないかと推定される。この素体の分解と反応層が生成する現象に伴って、前述の内部電極の膨脹に起因するセラミックの内部歪み、及び半田付時の急激な温度変化による歪みが緩和され、加えてクラック発生箇所の機械的強度が増大するため、種々の熱衝撃や機械的衝撃を受けてもクラックの発生が抑制されることが考えられる。

更にガラスとコンデンサ素体とが反応して接着しているため、端子とコンデンサ素体との間の接合強度も著しく改善され、電解メッキ後半田付しても強度劣化が起こらないと考えられる。

ガラスの組成を限定した理由は次の通りである。

B₂O₃は15重量%未満ではガラス化が困難であり、35重量%を超えると軟化温度が高くなり、又失透するので望ましくない。

ZnOはコンデンサ成分と反応して、素体との

とガラスの流動性が損なわれる。

PbOが0.1重量%より少ないと強度が弱く、又ガラス化が困難になる。又12重量%を超えると軟化温度が低下しすぎて使用に適さない。

BaO、CaOは接合強度を改善するとともに、膜密度を大きくするので電極膜へのメッキ液の滲込みが防止され、信頼性が向上する。BaO、CaOの合計量が2重量%より少ないとこれらの特性改善にあまり効果がなく、15重量%を超えると前述の反応層の形成が困難になり、クラックの発生が多くなる。

Na₂O、K₂Oはガラスの反応性を増し、反応層の形成を促進すると考えられる。0.1重量%より少ないとその効果がなく、又ガラスの軟化温度が高くなって十分な膜密度が得られない。8重量%を超えると流動性が大きくなりすぎて使用に適さない。

ガラス質フリットとしては単一のガラス質フリットを使用してもよいが、2種以上のフリットの混合物で、各成分酸化物の合計が前記の比率とな

るものを用いてもよい。

本発明にはガラス質フリットの他に、無機結合剤として通常使用される酸化ビスマス、酸化銅、酸化亜鉛等の添加剤を併用してもよい。

導電性粉末としては銀、パラジウム、白金、金などの貴金属や、これらの合金或いは混合物が使用される。

有機ビヒクルは特に制限はなく、通常この種の導電性組成物に使用されるものでよい。

導電性粉末とガラス質フリットの比率は、導電性粉末 100重量部に対してガラス質フリット 0.2～20重量部の範囲で使用される。ガラスがこれより少ないと電極の接合強度が充分でなく、多すぎると電極の表層部に存在するガラスが多くなるために、均一なメッキ膜の形成が困難になるので望ましくない。又有機ビヒクルは導電性粉末 100重量部に対し10～40重量部程度が適当である。

本発明の導電性組成物は、特にBaTiO₃系の積層コンデンサに対して特に効果大きい、TiO₂系その他の積層コンデンサや、単板形の

CaO	0.5重量%
Na ₂ O	1.0重量%
K ₂ O	1.5重量%

このペーストを、内部電極にパラジウムを用いたBaTiO₃系積層セラミックコンデンサ(層数30層)の端子部即ち内部電極端部の露出した面に塗布し、150℃で10分間乾燥した後、最高温度 800℃で焼成し、端子電極被膜を形成した。

次いで端子部にニッケル及び銅を順次電解メッキした。メッキ処理の前後で電極とセラミック素体間の接合強度を測定したところ、それぞれ 4.8 kg、4.6 kgであった。

又メッキ処理したコンデンサを 300℃の銅/鉛共晶半田浴に1秒間浸漬し、その後、光学顕微鏡でセラミック素体を観察したところ、クラックの発生は見られなかった。半田の付着性は極めて良好であった。

実施例 2～8

表 1 に示したガラス質フリットを使用する以外は実施例 1 と同様にして、端子電極を形成した。

コンデンサの端子電極形成用にも用いることができるのはもちろんである。

更に本発明の組成物は、メッキを行わず直接半田付けするタイプの端子電極に使用しても、接合強度や半田付性が従来に比べて大きく改善されるので好ましい。この場合、1～10重量部程度の酸化ビスマスを更に配合すると、半田の付着性がより向上する。

実施例

実施例 1

銀粉末 100重量部に対して下記組成のガラス質フリット 6 重量部と、有機ビヒクルとしてエチルセルロースのテルピネオール溶液 30 重量部を混合し、ペースト状の導電性組成物を得た。

B ₂ O ₃	20.0重量%
ZnO	35.0重量%
SiO ₂	21.0重量%
Al ₂ O ₃	11.5重量%
PbO	0.5重量%
BaO	9.0重量%

同様にメッキ前後の接合強度及びクラックの発生状況、半田付性を調べ、結果を表 1 に併せて示した。

尚表 1 において、半田付性は、試料 10 個中、半田がはじかれ均一に付着しなかったものの個数で示した。

比較例 1～5

表 1 に示した組成のガラス質フリットを使用する以外は実施例と同様にして、端子電極を形成し、接合強度、クラックの発生及び半田付性を調べた。結果を表 1 に併せて示した。

表 1 から明らかなように、本発明の組成物ではクラックが全く発生せず、接合強度、半田付性ともに極めて優れているが、本発明外の組成のガラスを用いるものでは、比較例 1～3、5 では多数のクラックが発生した。比較例 4、5 では、半田濡れ性が悪いが、これは電極膜表面にガラスが多く存在し、ニッケルメッキが均一に付着しないためと考えられる。又比較例 1、3～5 では強度も弱い。

表 1

	突 施 例										比 較 例				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4	5
B ₂ O ₃	20.0	22.5	19.0	30.0	18.0	16.0	23.0	21.0			17	19	22	30	27
ZnO	35.0	32.0	36.0	45.0	38.0	42.5	35.5	36.0			32	30	43	45	56
SiO ₂	21.0	28.0	24.0	15.5	22.0	19.0	13.5	17.0			3	4	4	10	17
Al ₂ O ₃	11.5	1.5	12.7	2.0	13.0	3.0	12.5	5.0			2	3	1	-	-
PbO	0.5	8.0	0.3	1.0	3.5	5.0	2.0	5.0			11	-	30	-	-
BaO	9.0	3.0	5.0	3.0	2.5	4.0	11.5	8.0			31	40	-	9	-
CaO	0.5	-	-	2.0	2.0	3.5	1.6	5.0			4	4	-	-	-
Na ₂ O	1.0	2.0	1.0	0.5	0.5	3.0	0.2	1.0			-	-	-	-	-
K ₂ O	1.5	3.0	2.0	1.0	0.5	4.0	0.2	2.0			-	-	-	-	-
Li ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	-			-	-	-	6	-
クラック発生率(%)	0	0	0	0	0	0	0	0			80	50	70	0	70
接合強度	4.8	4.6	5.2	4.9	4.9	4.8	4.7	4.6			3.2	4.4	3.5	3.1	3.5
(kg)	4.6	4.5	5.0	4.8	4.7	4.7	4.6	4.4			2.5	4.1	2.5	2.5	3.3
半田付性(不良率)	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10			0/10	0/10	0/10	6/10	10/10

実施例 9

銀粉末 100重量部、実施例 4 と同一組成のガラス質フリット 2 重量部及び Bi₂O₃ 粉末 5 重量部をエチルセルロースのテルピネオール溶液 30 重量部に混合分散し、ペースト状の導電性組成物を得た。このペーストを、BaTiO₃ 系単板形セラミックコンデンサの端子部にスクリーン印刷し、乾燥後、最高温度 750℃で焼成し、端子電極被膜を形成した。メッキ処理を行わない端子の接合強度は 5.0kg であり、優れた密着性を示した。又半田付性は良好であった。

発明の効果

本発明の特定組成のガラスを無機結合剤として使用する電極用組成物により、コンデンサ素体との接合強度が強く、電解メッキにも耐える優れた端子電極が形成され、かつ実装時の半田付に際してのサーマルショックやその他の機械的衝撃によるクラックの発生のない、信頼性が極めて高いセラミックコンデンサを得ることができる。